Beiträge

zur Kenntniss

der in dem Farbstoff der Blüthen

der Ringelblume

(Calendula officinalis)

vorkommenden

Cholesterinester.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

einer hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Adolf Kirchner

aus

Worms a. Rh.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

WORMS.
DRUCK VON A. K. BOENINGER
1892.

SEINEN TEUREN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0154

Einleitung.

Die ersten, auf die Bestandtheile der Ringelblume bezugnehmenden Angaben, finden sich in einer, im Jahre 1818 erschienenen Arbeit Geigers (Dissert. de Calendul. offic.) Durch Behandeln des weingeistigen Auszugs der ganzen Pflanze mit Wasser und Aether, erhält derselbe eine gelbe, durchsichtige, zerreibliche Masse, die er mit dem Namen Calendulin bezeichnet. Dasselbe ist geruch- und geschmacklos, quillt mit Wasser gallertartig auf, wird von Kalilauge und Ammoniak gelöst, aus welchen Lösungen es durch Säuren wieder fällbar ist. Dieses Calendulin ist ferner löslich in concentrierter Essigsäure und in Weingeist, unlöslich in Aether.

Eine zweite von Wirth im hiesigen Laboratorium für angewandte Chemie ausgeführte Arbeit (Inaug.-Dissert. 1891) behandelt diesen Gegenstand weit eingehender. Das Bestreben des Verfassers war zunächst dahin gerichtet, den Farbstoff der Blüthen zu isoliren. Zu diesem Zweck unterwarf er das ätherische Extrakt einer Verseifung mit alkoholischer Kalilösung. Die ausgetrockneten Seifen mit Schwefelkohlenstoff extrahiert ergaben beim Verdunsten des letzteren eine harzartige Masse, deren Lösung in siedendem Aceton beim Abkühlen einen krystallinischen Körper ausschied. Letzterer erwies sich als ein Kohlenwasserstoff, dessen Schmelzpunkt bei 63° lag. Die Untersuchung der aus den Seifen abgeschiedenen Fettsäuren wurde in der Weise ausgeführt, dass dieselben erst einer fraktionierten Destillation im Vacuum unterworfen und dann die gleichen Schmelzpunkt zeigenden Fraktionen einzeln mit Baryum- und Bleiacetat fraktioniert gefällt wurden.

Das Analysenresultat der Baryt- resp. Bleiniederschläge ergab Laurin- und Myristinsäure. Eine Prüfung auf Glycerin im Filtrat der aus den Seifen abgeschiedenen Fettsäuren ergab ein negatives Resultat.

Die alkoholische Lösung des Verseifungsproduktes, mit Thierkohle entfärbt, schied Krystalle ab, die sich als ein Cholesterin erwiesen; dasselbe stellte farblose, harte, rhombische Blättchen dar, die ihr Krystallwasser bei 100° verloren und bei 200° schmolzen. Das Drehungsvermögen in ätherischer Lösung betrug $[\alpha]_D$. = —36,80. Die Elementaranalyse ergab die Formel $C_{26}H_{44}O_2+2H_2O$. Eine Vergleichung der Absortionspektren, einerseits ausgeführt mit dem ursprünglichen ätherischen Extrakt, andererseits mit dem reinen Farbstoff bringt Verfasser zu dem Schluss, dass die aufgefundenen Fettsäuren nicht in Form von Fett- oder Wachsarten nur als Chromoplasten dienen, sondern mit zur Farbstoffbildung beitragen. Das gänzliche Fehlen von Glycerin oder anderen höheren Alkoholen bestätigt diese Folgerung. Die Stelle der Letzteren nimmt das Cholesterin ein, das in Verbindung mit den Fettsäuren neben einem oder mehreren anderen Körpern, den Farbstoff bildet.

Diese aus der Wirth'schen Arbeit hervorgehende, nicht vollständig durchgeführte Zersetzung des Farbstoffes der Ringelblume, gaben Herrn Professor Dr. A. Hilger Veranlassung, mich mit dem Studium der Zersetzungs-Produkte dieses Farbstoffes zu betrauen. Letzterer stellte eine orangerothe Masse von spröder Consistenz dar, in Wasserbadwärme erweichend, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton.

Das Bestreben sollte hauptsächlich dahin gerichtet sein, die in den Zersetzungsprodukten sich findenden Fettsäuren und Cholesterine einer genauen Untersuchung zu unterziehen.

I. Theil.

Einwirkung von Kalihydrat auf den Farbstoff.

Ein Vorversuch hatte ergeben, dass selbst eine gesättigte alkoholische Kalilösung auch bei stundenlanger Einwirkung die gewünschte Zersetzung des Farbstoffes nicht bewirken konnte. Der weitaus grösste Teil blieb unangegriffen und bewahrte seine Farbe. Es musste daher zur Verseifung mit festem Aetzkali geschritten werden.

Zu diesem Zweck wurde in einer Silberschale Aetzkali zum Schmelzen gebracht und der Farbstoff in kleinen Portionen eingetragen. Letzterer nahm sofort eine dünnflüssige Consistenz an und schwamm oben auf. Erst nach mehrstündigem Einwirken gelang es, unter fortwährendem Umrühren, eine homogene, zuletzt immer dicker werdende Masse zu erhalten.

Die Temperatur wurde in der Weise geregelt, dass keine Ueberhitzung eintrat. Der anfangs gelbrothe Farbstoff wurde immer blasser, bis er gegen Ende der Operation eine blassbräunliche Farbe angenommen hatte. Nach fünfstündiger Dauer der Einwirkung konnte keine weitere Farbenveränderung mehr beobachtet werden und wurde die Zersetzung als beendet angesehen.

Da schon Wirth durch Einwirkung verdünnter alkoholischer Kalilösung auf seinen Farbstoff Seifen erhielt, so musste eine analoge Zersetzung bei der Einwirkung von festem Aetzkali auf den Farbstoff in noch weit höherem Grade stattgefunden haben.

Demgemäss erfolgte dann die weitere Behandlung. Behufs Entfernung von überschüssigem Ätzkali wurde die erkaltete Masse wiederholt mit Wasser ausgekocht. In Folge hierdurch bewirkter feiner Verteilung erhielt die Flüssigkeit ein dickbreiiges, seifenleimartiges Aussehen und war nicht zu filtrieren.

Durch Aussalzen mit Chlornatrium gelang es jedoch, die Seifen nebst den anderen Zersetzungsprodukten in Form einer obenaufschwimmenden pulverigen Masse abzuscheiden. Dieselbe wurde abfiltriert, mit Sand gemischt und scharf ausgetrocknet.

Wirth erhielt ferner bei der Zersetzung des Farbstoffes mit alkoholischem Kali ein Cholesterin und musste natürlich in unserem Falle die Bildung eines solchen oder ähnlichen höheren Alkoholes ebenfalls in Betracht gezogen werden. Diese Körper mussten den Seifen beigemengt sein. Um dieselben aus den Seifen zu entfernen, wurde die mit Sand getrocknete Masse im Soxhlet-Apparat mit Äther vollständig erschöpft und der Ätherauszug zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde zur späteren Untersuchung aufbewahrt. Der im Soxhlet-Apparat hinterbliebene Rückstand wurde jetzt behufs Extraktion der Seifen mit einem Gemenge aus gleichen Teilen Wasser und Alkohol verschiedene Male am Rückflusskühler ausgekocht, die filtrierten Auszüge vereinigt und mit sehr verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dabei schieden sich die Fettsäuren voluminös, jedoch etwas gelblich gefärbt, ab. Sie wurden in Alkohol gelöst und mit Thierkohle fast vollständig entfärbt.

II. Theil.

Trennung und Bestimmung der fetten Säuren.

Die Trennung und Bestimmung der Fettsäuren geschah auf dem Wege der fraktionierten Fällung mit Baryumacetat. Da letzteres in absolutem Alkohol schwer löslich ist, so musste zur Lösung etwas Wasser zugefügt werden und geschah dies in demselben Verhältnis, als es die alkoholischen Fettsäure-Lösungen bei Wasserbadtemperatur ohne Ausscheidung erlaubten. Es wurde so vermieden, dass sich beim Vermischen der Lösungen einerseits Baryumacetat, andererseits Fettsäuren abscheiden konnten. Die Fällungen wurden in der Wärme ausgeführt und zwar jedesmal mit 20^{cc} der Baryumacetatlösung. Nachdem sich die Niederschläge etwas abgesetzt hatten, wurde sofort mittelst Heisswassertrichters filtriert. Auf diese Weise wurden drei Hauptfällungen erhalten. Das Filtrat der dritten Fällung, das nach Zusatz von Baryumacetatlösung keinen Niederschlag mehr gab, schied jedoch einen solchen beim Erkalten ab. Er wurde nebst Mutterlauge zur weiteren Untersuchung aufbewahrt.

Jeder dieser drei auf Thontellern getrockneten Niederschläge wurde nun einer weiteren Zerlegung unterzogen. Es geschah dies in der Weise, dass jeder derselben in heissem Wasser suspendiert, und die Fettsäuren in der Siedehitze mit verdünnter Salzsäure abgeschieden wurden. Durch Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen mit Thierkohle und durch wiederholtes Umkrystallisieren konnten die Säuren vollständig farblos erhalten werden.

Die nun folgenden fraktionierten Fällungen behufs Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung mittelst der Barytsalze geschah ganz in derselben Weise, wie es bei den ersten Fällungen der Fall war, nur mit dem Unterschiede, dass jetzt blos 5^{cc} Baryumacetatlösung zur jedesmaligen Fällung verwandt wurden. Die betreffenden Niederschläge wurden dann, erst mit verdünntem heissem Alkohol, hierauf mit heissem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat kein Baryt mehr nachzuweisen war, und hierauf bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Bestimmung des Baryums geschah, nach dem Verbrennen der fettsauren Salze, als $BaSO_4$ in bekannter Weise.

Folgende Uebersicht gibt die erhaltenen Resultate:

Fällung I a)

Angewandt = 0,1633 gr.
gefunden = 0,0563 $BaSO_4$
= 0,0331 Ba
= 20,26 %

Fällung I. b)

Angew. = 0,0894
gef. = 0,0312 $BaSO_4$
= 0,0183 Ba
= 20,46 %

Fällung I. c)

Angew. = 0,0108
gef. = 0,0047 $BaSO_4$
= 0,0027 Ba
= 25,55 %

Fällung II. a)

Angew. = 0,1662
gef. = 0,0534 $BaSO_4$
= 0,0314 Ba
= 18,88%

Fällung II. b)

Angew. = 0,2296
gef. = 0,0678 $BaSO_4$
= 0,0398 Ba
= 17,33 %

Fällung II. c)

Angew. = 0,0775
gef. = 0,0284 $BaSO_4$
= 0,0167 Ba
= 21,54 %

Fällung III. a)

Angew. = 0,1328
gef. = 0,0458 $BaSO_4$
= 0,0269 Ba
= 20,28 %

Fällung III b)

Angew. = 0,1445
gef. = 0,0522 $BaSO_4$
= 0,0306 Ba
= 21,23 %

Fällung III. c)

Angew. = 0,2963
gef. = 0,1097 $BaSO_4$
= 0,0645 Ba
= 21,76 %

Die Mutterlauge dieser drei Hauptfällungen hatte, wie oben bereits bemerkt, beim völligen Erkalten noch Barytsalze ausgeschieden. Sie wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zerlegt, die abgeschiedenen Fettsäuren mit Alkohol aufgenommen und nach dem Reinigen mit Thierkohle mit Baryumacetat im Ueberschuss gefällt. Nach einem Tag hatte sich ein weisser Niederschlag abgesetzt und darüber eine gelbliche Haut, die mechanisch von ersterem getrennt werden konnte. Die Mutterlauge schied nach Zusatz von Wasser noch fein suspendierten Niederschlag ab. Alle drei wurden getrennt weiter untersucht.

Die abgeschiedenen und gereinigten Säuren des Niederschlags wurden zwei Hauptfraktionen unterworfen, deren Säuren dann wieder fraktioniert gefällt wurden.

Fällung I. a)

Angew. = 0,1688
gef. = 0,0538 $BaSO_4$
= 0,0316 Ba
= 18,75 %

Fällung I. b)

Angew. = 0,1278
gef. = 0,0476 $BaSO_4$
= 0,0280 Ba
= 21,91 %

Fällung I. c)

Angew. = 0,1612
gef. = 0,0603 $BaSO_4$
= 0,0355 Ba
= 22,01 %

Fällung II. a)

Angew. = 0,1584
gef. = 0,0582 $BaSO_4$
= 0,0342 Ba
= 21,60 %

Fällung II. b)

Angew. = 0,1205
gef. = 0,0451 $BaSO_4$
= 0,0265 Ba
= 22,02 %

Die über dem Niederschlag befindliche gelbliche Masse wurde in Alkohol zu lösen versucht; es ging blos ein Teil in Lösung, der mit der vorher erwähnten Mutterlauge vereinigt wurde. Der Rückstand erwies sich als Barytsalze, deren Fettsäuren abgeschieden und fraktioniert gefällt wurden.

Fällung I.

Angew. = 0,0573
gef. = 0,0214 $BaSO_4$
= 0,0125 Ba
= 21,97 %

Fällung II.

Angew. = 0,1232
gef. = 0,0444 $BaSO_4$
= 0,0261 Ba
= 21,19 %

Zur Untersuchung der noch gelösten Bestandtheile der Mutterlauge wurde dieselbe in Wasser gegossen und der hierdurch entstandene Niederschlag abfiltriert.

Nachdem zur Entfernung von Baryumacetat mehrere Male mit Wasser ausgekocht worden war, wurde der Rückstand einer Barytbestimmung unterzogen.

Angew. = 0,5550
gef. = 0,0158 $BaSO_4$
= 0,0092 Ba
= 1,67 %

Diese geringe Quantität an Ba konnte als einem fettsauren Salz zugehörig nicht angesehen werden, sie musste vielmehr blos mechanisch festgehalten sein. Um den Baryt aus der Substanz zu entfernen, wurde die alkoholische Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und der Verdampfungsrückstand des Filtrats mit Wasser ausgekocht. Er erwies sich dann als ein Cholesterin und wurde, da die geringe Menge eine weitere Untersuchung nicht zuliess, dem in Aether gelösten Teile beigefügt.

Da die alkoholischen Waschwässer dieser Niederschläge ziemlich beträchtliche Mengen der Barytsalze noch in Lösung hielten, so wurde nach dem Abdampfen der Rückstand mit verdünnter Salzsäure zerlegt die abgeschiedenen Fettsäuren aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und fraktioniert gefällt.

Fällung I.

Angew. = 0,0955gr.
gef. = 0,0355 $BaSO_4$
= 0,0208 Ba
= 21,86 %

Fällung II.

Angew. = 0,1028gr.
gef. = 0,0384 $BaSO_4$
= 0,0226 Ba
= 21,98 %

Fällung III.

Angew. = 0,1610gr.
gef. = 0,0590 $BaSO_4$
= 0,0347 Ba
= 21,56 %

Nach Zusatz von Wasser zur Mutterlauge dieser dritten Fällung erfolgte hier ebenfalls eine milchige Ausscheidung, die genau wie oben beschrieben weiter behandelt und einer Barytbestimmung unterzogen wurde.

Angew. = 0,1113gr.
gef. = 0,0042$BaSO_4$
= 0,0024Ba
= 2,21 %

Auch diese Substanz konnte demnach kein fettsaures Salz sein und erwies sich ebenfalls als ein cholesterinartiger Körper, der dem ätherischen Extract beigegeben wurde.

Wie aus den bis jetzt ausgeführten Barytbestimmungen ersichtlich ist, schwankte der Baryumgehalt der einzelnen Fällungen noch zu beträchtlich, als dass eine einheitliche Zusammensetzung der betreffenden Fettsäuren angenommen werden konnte. Es mussten vielmehr diese einzelnen Niederschläge immer noch Anteile der vorhergehenden, oder der nächstfolgenden Fällung enthalten.

Um nun einer vollständigen Trennung möglichst nahe zu kommen, wurden die Fällungen von annähernd gleichem Baryumgehalt vereinigt, die Säuren daraus abgeschieden und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wieder fraktioniert gefällt:

Gruppe I.

Fällung I.

Angew. = 0,1127gr.
gef. = 0,0400$BaSO_4$
= 0,0235Ba
= 20,88 %

Fällung II.

Angew. = 0,0465
gef. = 0,0172$BaSO_4$
= 0,0101Ba
= 21,75 %

Gruppe II.

Fällung I.

Angew. = 0,1784
gef. = 0,0632$BaSO_4$
= 0,0372Ba
= 20,84 %

Fällung II.

Angew. = 0,0541
gef. = 0,0200$BaSO_4$
= 0,0117Ba
= 21,74 %

Gruppe III.

Fällung I.

Angew. = 0,1032 gr.
gef. = 0,0385 $BaSO_4$
= 0,0226 Ba
= 21,96 %

Fällung II.

Angew. = 0,1029
gef. = 0,0389 $BaSO_4$
= 0,0228 Ba
= 22,24 %

Fällung III.

Angew. = 0,1030
gef. = 0,0389 $BaSO_4$
= 0,0228 Ba
= 22,21 %

Gruppe IV.

Fällung I.

Angew. = 0,0861
gef. = 0,0308 $BaSO_4$
= 0,0181 Ba
= 21,04 %

Fällung II

Angew. = 0,0931
gef. = 0,0350 $BaSO_4$
= 0,0205 Ba
= 22,12 %

Es bewegt sich also der Barytgehalt dieser Fällungen zwischen den Zahlen 20,84 bis 22,24.

Da nun

Margarinsäure = 20,29 %
Palmitinsäure = 21,17 %
Pentadecylsäure = 22,13 % Ba

erfordern, so sind wir wohl berechtigt anzunehmen, dass unsere untersuchten Säuren aus einem Gemisch der eben genannten bestehen.

III. Theil.

Untersuchung der cholesterinartigen Körper.

Ehe ich jedoch zu diesem Abschnitt übergehe, sei es mir gestattet, die auf Cholesterin und ähnliche Körper bezugnehmenden Angaben in der Literatur hier anzuführen.

Die ersten Untersuchungen über die Natur des Cholesterins gingen von Berthelot[1]) aus.

Aus der Fähigkeit des Cholesterins, mit Säuren unter Elimination von Wasser neutrale Verbindungen zu bilden, die fähig sind, unter Wiederaufnahme der Elemente des Wassers die Substanzen, aus denen sie entstanden sind zu regenerieren, schloss der Verfasser auf die alkoholartige Natur des Cholesterins. Solche Verbindungen stellte er dar, durch acht- bis zehnstündiges Erhitzen des Cholesterins mit der Säure auf 200°, Beseitigen der unverbunden gebliebenen Säure, wiederholtes Kochen mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht gewöhnlichen Weingeistes zur Entfernung unverbunden gebliebenen Cholesterins und Umkrystallisieren des Rückstandes aus siedendem Äther.

Die Cholesterinverbindungen bilden sich aus 1 Aeq. Cholesterin und 1 Aeq. Säure unter Ausscheidung von 2 Aeq. Wasser; durch Alkalien werden sie erst bei acht- bis zehntägigem Erhitzen auf 100° zu Cholesterin und der sich mit dem Alkali vereinigenden Säure gespalten. Die Formel des Cholesterins gibt Verfasser zu $C_{52}H_{44}O_2$ an. Auf die angegebene Art wurden dargestellt:

Die Stearinsäureverbindung $C_{88}H_{78}O_4$, eine neutrale, farblose in kleinen glänzenden Nadeln krystallisierende, in kaltem Äther wenig lösliche, in Weingeist, selbst bei der Siedhitze fast unlösliche Substanz; die Buttersäureverbindung $C_{60}H_{50}O_4$ eine leicht schmelzbare, in heissem Weingeist etwas lösliche Substanz; die Essigsäureverbindung über welche nichts Genaueres angegeben ist, und endlich die Benzoësäureverbindung $C_{56}H_{48}O_4$, welche in glänzenden Blättchen krystallisiert,

[1]) comp. rend. XLVII. 262.

zwischen 125° und 130° schmilzt, in Äther leicht, in siedendem Weingeist wenig löslich ist.

Berthelot hebt noch hervor, dass das Cholesterin dem Zimmtalkohol homolog sei.

In seiner Arbeit „Zur Nachweisung des Cholesterins“[1] erwähnt Schiff zwei Colesterinreaktionen. Die eine beruht darauf, dass selbst sehr geringe Mnegen von Cholesterin, mit einem Tropfen concentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft einen gelben Fleck hinterlassen, der. noch warm, mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen, sofort roth wird.

Die Ausführung der anderen Reaktion besteht darin, dass man eine geringe Menge Cholesterin mit einem Tropfen eines Gemisches aus 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung und 2—3 Vol.concentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure eindampft. Der Rückstand ist dann prachtvoll violett gefärbt.

Ausser mit Eisenchlorid kann die Reaktion auch mit den Chloriden von Gold und Platin erhalten werden und gelingt ferner sehr schön mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Salzsäure.

Cholesterin in Wollfett wies zuerst Hartmann nach.[2] Derselbe kommt zu der Ansicht, dass das Cholesterin in Gestalt von Estern den Hauptbestandteil des Wollfettes ausmache.

In einer ausführlichen Abhandlung[3] behandelt später E. Schulze das gleiche Thema.

Er erhielt durch Auskochen mit Weingeist einen darin löslichen und einen unlöslichen Teil. Ersterer lieferte beim Verseifen mit alkoholischem Kali viel reines, in Blättchen krystallisierendes und bei 145° schmelzendes Cholesterin. Der im Alkohol unlösliche Teil ergab jedoch beim Verdunsten des Aether-Weingeist-Auszuges der Seifenmassen einen flockigen gallertartigen Rückstand, gemengt mit einzelnen krystallinischen Blättchen, die das Aussehen des Cholesterins besassen. Die Trennung beider Körper wurde durch Überführung in den Benzoesäureester erreicht. Aus der alkoholischen Lösung schieden sich dann zwei verschiedene Arten von Krystallen aus; die einen stellten dicke Tafeln dar, die beim Verseifen wieder reines Cholesterin mit dem richtigen Schmelzpunkt ergaben. Der zweite in feinen Nadeln krystallisierende Benzoesäuereäther ebenso behandelt, lieferte wieder die unkrystallinschen flockigen Massen.

[1]) Liebig's Annal. 115 S. 313.
[2]) Dissert. Göttingen, 1868.
[3]) Journ. f. Chemie [2] Bd. 7 S. 163.

Der Verfasser nennt diesen Körper Jsocholesterin und, da ihm die gleiche Formel wie dem Cholesterin zukommt, bezeichnet er ihn als isomer mit dem Cholesterin.

Das Jsocholesterin scheidet sich aus Weingeist in flockigen oder gallertartigen Massen ab, aus Äther oder Aceton krystallisiert es dagegen in feinen Nadeln.

Der Schmelzpunkt liegt bei 137-138°. Das Jsocholesterin ist rechtsdrehend, das specifische Drehungsvermögen berechnet sich zu $[\alpha]_D = +60°$.

Mit Salpetersäure und Ammoniak gibt es die gleiche Reaktion, wie das Cholesterin, dagegen nicht die Reaktionen mit Schwefelsäure und Chloroform oder Eisenchlorid und Salzsäure. Von den vom Verfasser dargestellten Estern hatte der Benzoesäureester den Schmelzpunkt 190-191°, der Essigsäureester schmolz schon unter 100° und der Stearinsäureester bei 72°.

Wislicenus u. Moldenhauer[1]) berichten „Über das Cholesterindibromür." Die Verfasser versuchen, von dem Gedanken geleitet, dass die allgemeine Formel für das Cholesterin $C_nH_{2n-8}O$ sich von jener der aromatischen Alkohole durch ein Minus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, vom Cholesterin aus durch Wasserstoffaddition zu aromatischen Alkoholen zu gelangen. Sie liessen zu diesem Zweck eine verdünnte Bromlösung auf eine Lösung von Cholesterin in Schwefelkohlenstoff einwirken und gelangten so zu einen Cholesterindibromid. Die Ueberführung dieses letzteren durch Behandlung mit Natriumamalgam in ein Hydrocholesterin war jedoch nicht ausführbar, da das Cholesterindibromür sein Brom einfach an Natrium abgab, ohne Wasserstoff dafür zu binden.

Planer[2]) liess Phosphorchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auf Cholesterin einwirken. Er erhielt eine braungefärbte, dickflüssige Substanz, welche bald krystallinisch erstarrte und durch Umkristallisieren aus Äther und Alkohol leicht zu reinigen war. Dieses Chlorcholesteryl bildete bei langsamer Krystallisation aus Alkohol lange, nadelförmige Krystalle, bei rascher, aus Ätherweingeist. einen krümmlichen Krystallbrei ; dieselben sind in Äther leicht, in Weingeist schwer löslich, enthalten kein Krystallwasser und schmelzen ungefähr beim Siedepunkt des Wassers. Die geschmolzene Substanz zeigt während des Erkaltens im auffallenden Lichte eine lebhaft violette, bei durchgehendem eine gelblich grüne Farbe, bei vollständigem Erkalten nimmt dieselbe wieder kristallinisches Gefüge an. Die Verbindung ist sehr schwer zerlegbar, selbst Kochen mit concentrierter Kalilauge verändert dieselbe nicht.

[1]) Liebigs Annal. d. Chemie 146 S. 175.
[2]) Liebigs Annal. d. Chemie 148 S. 25.

Die Elementaranalyse ergab 8,55 und 8,71 Cl und stimmte auf die Formel $C_{52}H_{43}Cl$.

Aus einer Arbeit von Lindenmeyer[1]) „Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins" sei folgendes erwähnt.

Während die Untersuchungen von Berthelot und Planer die Ähnlichkeit des Cholesterins mit den Alkoholen in Hinsicht der Verbindungen mit Chlor oder Säuren dargethan hatten, gelang es Verfasser, die andere Seite der allgemeinen Eigenschaften der Alkohole, nämlich ihre Aufnahme von Metallen an die Stelle von Wasserstoff, im Cholesterin zu beweisen. Er lies metallisches Natrium auf in gereinigtem Steinöl gelöstes Cholesterin einwirken und gelangte zu einer aus Chloroform in feinen Nadeln kristallisierenden Verbindung, die sich als Natriumcholesterylat erwies. Der Schmelzpunkt lag bei 150°. Durch Einwirkung von Acetylchlorid auf dieses Natriumcholesterylat erhielt Verfasser essigaures Cholesterin, das sich bei langsamer Krystallisation aus Äther in moosähnlichen Krysällchen ausschied. Ferner wurde die Darstellung von Cholesteriniäther unternommen. Natriumcholesterylat wurde mit Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Tage lang auf 100° erhitzt. Aus der ätherischen Lösung der Reaktionsmasse wurden Krystalle erhalten, die nach dem Trocknen bei 105° einen Schmelzpunkt von 141° zeigten. Die Analyse stimmte durchaus nicht mit der Formel eines Aethylcholesterins überein, sondern mit dem Äther des Cholesterins. Bei einem andern Versuch, diesen Körper durch Behandlung von Natrium cholesterylat auf Cholesterylchlorid darzustellen, resultirten Krystalle, die bei 71° schmolzen. Von letzteren ist keine Analyse angegeben. Cholesterylchlorid erhielt der Verfasser durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Cholesterin, wobei diese Substanzen mehrere Stunden lang auf 90 bis 100° erhitzt wurden. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung schieden sich zwei Körper ab, der eine farblos, kristallinisch, der andere amorph, braun, harzartig. Nur ersterer löste sich in absolutem Alkohol. Die Chlorbestimmung des daraus auskrystallisierten Körpers stimmte mit dem Chlorgehalt des Cholesterylchlorids überein.

Entgegen der Annahme der vorgenannten Autoren geht Zwenger[2]) von der Ansicht aus, dass nur das Studium der Zersetzungsprodukte über die chemische Constitution des Cholesterins Aufschluss geben könnte.

In diesem Sinne liess er concentrierte Schwefelsäure, die mit dem halben Volum Wasser verdünnt war, auf Cholesterin einwirken und erhielt als Reaktionsprodukt drei neue, feste

[1]) Journ. f. Chemie Bd. 90, S- 321.
[2]) Liebigs Annal. d. Chemie 66 S. 5.

Kohlenwasserstoffe neben unzersesztem Cholesterin. Diese Kohlenwasserstoffe, die in Verbindung mit Schwefelsäure die rothe Farbe hervorbringen, bezeichnet der Verfasser mit dem gemeinschaftlichen Namen Cholesterilen. Infolge des verschiedenen Löslichkeitsgrades in Äther konnten diese drei Kohlenwasserstoffe einzeln isoliert werden und zeigten die Schmelzpunkte 240°, 255° und 127°. Die Elementaranalysen ergaben für alle drei ziemlich dieselben Resultate. Verfasser sieht dieselben als das ständige primäre Produkt der Einwirkung der Schwefelsäure auf Cholesterin an und erklärt ihre Entstehung aus der wasserentziehenden Kraft der Schwefelsäure auf das Cholesterin. Demnach sei Letzteres als das Hydrat dieser Kohlenwasserstoffe anzusehen.

In einer anderen Arbeit[1]) studiert derselbe Verfasser die Einwirkung der Phosphorsäure auf Cholesterin. Auch hier wurden zwei neue Kohlenwasserstoffe erhalten, die mit a Cholesteron und b Cholesteron bezeichnet wurden. Ersteres lässt sich aus der Reaktionsmasse mit heissem Alkohol ausziehen und krystallisiert daraus in langen, seideglänzenden Nadeln, die bei 68° schmelzen. Das b Cholesteron, das in dem vom Alkohol nicht gelösten Rückstand enthalten ist, ist daraus mit Äther extrahierbar. Die aus dieser Lösung erhaltenen Krystalle sind äusserst feine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 175° liegt. Beide zeigen, analog den durch Schwefelsäure abgeschiedenen Kohlenwasserstoffen, ganz ähnliche oder gleiche prozentische Zusammensetzung.

Einer Arbeit Walitzkys[2]) „Die chemische Natur und Derivate des Gehirncholesterins" entnehme ich Folgendes:

Dem Autor ist es nicht gelungen, Cholesterylchlorid $C_{26}H_{43}Cl$ beim Erhitzen mit Kalium-, Natrium- oder Silberacetat, weder in alkoholischen noch essigsauren Lösungen in das Cholesterylacetat von Berthelot überzuführen. Das Chlorid blieb dabei entweder unverändert, oder verlor Chlor und lieferte ein in Äther leicht lösliches Harz. Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung des Chlorids mit Natriumäthylat entsteht der Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$, welcher in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisiert, in Äther und etwas in Alkohol löslich ist und gegen 80° schmilzt.

Von Natriumamalgam wird das Chlorid in kochendem Alkohol zu $C_{26}H_{44}$ reduciert. Dieser Kohlenwasserstoff krystallisiert aus einer Lösung in Alkohol und Äther in grossen, zugespitzten Pyramiden und schmilzt gegen 90°. Wässerige Iodwasserstoffsäure verwandelt Cholesterin in ein durchsichtiges

[1]) Liebigs Annal. der Chemie 69 S. 347.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. IX, 1310.

Harz. Dasselbe ist gut in Äther löslich, wird aus der Lösung durch Alkohol gefällt und trocknet zu einem Pulver ein, welches den unreinen Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{42}$ repräsentiert.

Dieselben Kohlenwasserstoffe erhält der Verfasser durch längeres Erhitzen vom Cholesterin mit Natrium auf 150° — 155°[1] Die Reaktionsmasse wird mit Äther ausgezogen, diese Lösung mit Wasser durchschüttelt und durch Zusatz von Alkohol zur ätherischen Lösung der Kohlenwasserstoff gefällt. Die Analyse desselben ergibt die Formel $C_{26}H_{42}$ und wird vom Verfasser mit dem Namen Cholesten belegt. Dasselbe scheint identisch zu sein mit dem vom Verfasser durch Einwirkung von Iodwasserstoffsäure auf Cholesterin erhaltenen Kohlenwasserstoff und ebenfalls mit dem durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cholesterin von Zwenger erhaltenen Cholesterilen. Alle drei zeigen dieselben Löslichkeitsverhältnisse, erweichen bei 68°, verwandeln sich bei 100° in ein dickes Harz und geben mit überschüssigem Brom dieselbe Bromverbindung $C_{26}H_{34}Br_8$

Einige neue Derinate des Gehirncholesterins stellten Latschinoff—Walitzky[2]) dar.

Während siedendes Anilin auf Cholesterinchlorid nicht einwirkt, entsteht beim Erhitzen dieser Verbindungen in zugeschmolzenen Röhren während 6—12 Stunden auf 180° Cholesterilanilin $C_{25}H_{41}.C_6H_5NH$. Diese Base wird aus der ätherischen Lösung durch Mineralsäuren gefällt, schmilzt bei 187°, löst sich nicht besonders leicht in Äther und siedendem Akohol, besser in Xylol; am leichtesten in Schwefelkohlenstoff, aus dem sie bei langsamer Verdunstung der Lösung in grossen rechtwinkeligen Tafeln krystallisiert. Die schwefelsauren, salpetersauren und salzsauren Salze sind krystallinisch.— Auf analoge Weise wurde auch das Cholesteriltoluidin dargestellt. Es schmilzt bei 172° und krystallisiert aus der ätherischen Lösung in rechtwinkligen Tafeln.

Von Latschinoff findet sich in demselben Jahrgang der Berichte S. 1941 folgende Arbeit:

„Ueber einige neutrale Oxydationsprodukte des Cholesterins."

Er hat beobachtet, dass bei der Oxydation der essigsauren Cholesterinlösung mit Kaliumpermanganat, ausser den von ihm schon beschriebenen Cholestensäuren, noch andere, neutrale Producte, welche in Äther löslich und aus der ätherischen Lösung, weder durch wässerige Alkalien, noch durch Ammoniak extrahierbar sind, entstehen.

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XV. 537.
[2]) Berichte d. d. Ges. XI. 1937 u. 1941.

Unter diesen Produkten finden sich neben unverändertem Cholesterin nicht krystallinische, harzartige Substanzen, die in Alkohol löslich sind.

Ein Theil der letzteren ist durch alkoholische Bleizuckerlösung fällbar. Die Analyse dieser gefällten Harze lieferte die Zahlen C=81,80%, H=11,10% und hält Verfasser für passend darauf hinzuweisen, dass die Formel $C_{25}H_{40}O_2$=80,64% C und 10,75% H verlangt. Die nicht durch Bleizucker fällbaren Substanzen konnten nicht krystallinisch und nicht ganz rein erhalten werden. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen entsprechen ziemlich gut der Zusammensetzung des Trioxycholesterins $C_{25}H_{24}O_3$.

Weit bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Cholesterinacetats mit Kaliumpermanganat erhalten. Der in Äther lösliche Theil des Oxydationsproduktes enthielt hauptsächlich das Diacetin des Trioxycholesterins = $C_{25}H_{40}O.(C_2H_3O_2)_2$. Dieses Diacetin schmilzt bei 77°. Die Zusammensetzung wurde durch quantitative Bestimmung der bei der Verseifung entstehenden Essigsäure nachgewiesen. Durch Kochen mit weingeistiger Kalilauge konnte die Verseifung nicht vollständig erschöpft werden, jedoch durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr während einiger Stunden auf 100 bis 120°. Die Frage ob das hierdurch abgeschiedene Trioxycholesterin ein zwei- oder drei-werthiger Alkohol ist, konnte wegen Mangel an Material nicht gelöst werden. Aus diesem Grunde liess sich der Alkohol auch nicht vollkommen rein darstellen.

Th. Weyl[1]) „Ueber die Beziehungen des Cholesterins zu den Terpenen und Kampherarten" verfolgt die von Walitzky und Latschinoff zuerst aufgestellten Beziehungen zwischen Cholesterin, Cholalsäure und Terpenen. Den von Zwenger durch wasserentziehende Mittel aus Cholesterin erhaltenen Cholesteronen und Cholesterilenen, welche optisch wirksam sind, gibt der Verfasser die Formel $(C_5H_8)_n$ und dem Cholesterin die Formel $(C_5H_8)_5H_2O$. Die Dampfdichte von α- und β- Cholesteron und α- Cholesterilen bestimmt Verfasser nach Victor Meyer zu 2. 60, 2.68, und 2.45; die des Cholesterylchlorid $C_{25}H_{40}HCl$ zu 2.71, die des zwischen 154° und 158° übergehenden Terpentinöls zu 2.73. Für Kampher $C_{10}H_{15}OH$ fand er dagegen 5.45.

Preis und Raymann[2]) studierten die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Cholesterin. Wird entwässertes, gepulvertes Cholesterin in kalte, rauchende Salpeter-

[1]) Arch. f. anat. n. physiol. Abth. 1886 182—184.
[2]) Berichte d. d. chem Ges. XII. a. S. 224.

säure eingetragen, so schmilzt dasselbe zu öligen auf der Oberfläche der Salpetersäure schwimmenden Tropfen. Dieselben werden in kaltes Wasser eingetragen, wo sie erstarren und dann in kochendem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich die neue Substanz in Form feiner Nadeln ab, deren Analysen zu der Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)_2O$ event. $C_{25}H_{40}(NO_2)_2O$ führten. Dieses Dinitrocholesterin ist in kaltem Alkohol schwer löslich, leichter in heissem Alkohol, Äther und Ätheralkohol. Es schmilzt bei 120 bis 121°. Auf analoge Weise wurde ein Reaktionsprodukt aus Cholesterylchlorid und rauchender Salpetersäure erhalten. Die Analyse ergab die Formel $C_{26}H_{42}(NO_2)Cl$. event. $C_{25}H_{40}(NO_2)Cl$. Das Mononitrocholesterylchlorid krystallisiert aus heissen alkoholischen Lösungen in farblosen Nadeln, welche bei 148—149° schmelzen und bei raschem Erhitzen verpuffen.

Reinitzer[1]) versucht das Molekulargewicht des gewöhnlichen Cholesterins durch die Analyse des Bromacetats zu bestimmen. Letzteres wurde aus dem Cholesterylacetat und Brom in Schwefelkohlenstofflösung dargestellt und zeigte die Zusammensetzung $C_{27}H_{45}Br.2,C_2H_3O_2$, so dass hiernach für das Cholesterin die Formel $C_{27}H_{46}O$ zutrifft. Durch Vergleichung der von verschiedenen Beobachtern erhaltenen Analysenresultate ergibt sich dem Verfasser, dass die Wahrscheinlichkeit für die Formeln $C_{27}H_{46}O$ und $C_{26}H_{44}O$ nahezu gleich gross ist, und er kommt zu der bereits anderweitig geäusserten Vermuthung, dass im Thierkörper verschiedene homologe Cholesterine auftreten. Verfasser beschreibt noch folgende Cholesterinderivate: Cholesterylacetat $C_{27}H_{45}C_2H_3O_2$, schmilzt bei 114,3—114,7°, krystallisiert monosymetrisch und zwar in drei Modifikationen.

Beim Abkühlen des geschmolzenen Acetats und vor dem Erstarren tritt eine sehr prächtige Farbenerscheinung auf, indem die Masse im reflektierten Licht smaragdgrün, dann blaugrün, blau, gelbgrün, gelb, orange, schliesslich roth und beim Erstarren farblos wird; diese Erscheinung wird durch Abscheidung von Tröpfchen hervorgerufen, deren Natur noch nicht ermittelt werden konnte.

Bromcholesterylacetat $C_{27}H_{45}Br._2C_2H_3O_2$, krystallisiert in Tafeln, ist dimorph, und zwar monosymetrisch vom Schmelzpunkt 118° und asymetrisch vom Schmelzpunkt 115,8°, im Dunkeln unveränderlich und zu Cholesterin reducierbar.

Cholesterylbenzoat, $C_{27}H_{45}.C_7H_5O_2$, krystallisiert tetragonal in drei Modifikationen und schmilzt bei 146,6° zu einer trüben Flüssigkeit, welche plötzlich bei 180,6° klar wird und darnach

[1]) Monatshefte für Chemie IX. S, 421.

beim Abkühlen zunächst violett, dann farblos und trübe, sodann wieder violett und schliesslich krystallinisch und farblos wird.

Natriumcholesterylat, $C_{27}H_{45}O$. Na wird in Chloroformlösung durch Einleiten von Kohlensäure zerlegt und nicht in eine Carbonsäure verwandelt. Nitrocholesterin, ein gelbes, amorphes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver vom Schmelzpunkt 93—94° wird erhalten, wenn man eine essigsaure Cholesterinlösung mit concentrierter Salpetersäure in der Siedhitze behandelt.

Die neuesten Untersuchungen behufs Ermittelung der Molekulargrösse des Cholesterins wurden von Obermüller[1]) angestellt. Den Verfasser leitet dabei der Gedanke, dass die Charakterisierung der einzelnen einander sehr ähnlichen Alkohole nur dadurch bewirkt werden kann, dass eine grössere Anzahl von Derivaten derselben genau untersucht und untereinander verglichen werden.

Zur Darstellung von Cholesterinkalium benützte der Autor eine ätherische Lösung des Cholesterins. Sobald das Kalium in dieselbe hineingebracht wurde, erfolgte schon in der Kälte die Reaktion mit grosser Heftigkeit unter energischer Wasserstoffentwickelung. Das erhaltene Produkt glich ganz der schon früher dargestellten Natriumverbindung.

Von besonderem Interesse ist das vom Verfasser dargestellte Cholesterylpropionat, weil es die von früheren Autoren bereits bemerkten Farbenerscheinungen beim Abkühlen der geschmolzenen Verbindung schöner zeigt, als ein anderes Derivat des Cholesterins. Die Darstellung dieser Verbindung geschah in der Weise, dass 10 gr. bei 100° getrocknetes Cholesterin mit 5 gr. Propionsäureanhydrid im Rundkolben mit Rückflusskühler bei Wasserbadtemperatur eine halbe Stunde lang erhitzt wurden. Beim Erkalten besass die Masse krystallinisches Gefüge. Aus ihrer ätherischen Lösung fiel nach Zusatz von Alkohol der Propionsäure-Ester des Cholesterins aus. Derselbe krystallisierte in rhombischen Blättchen die bei 98° schmolzen, leicht löslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Alkohol waren. Von den bei diesem Propionat auftretenden Farbenerscheinungen sagt der Verfasser folgendes:

„Die geschmolzene Verbindung wird beim Abkühlen zunächst violett, dann allmählich blau, dunkelgrün, orange, carminroth und kupferroth.

Die prachtvoll tiefblaue Farbe, sowie die grüne erhalten sich ungemein scharf. Beim plötzlichen Abkühlen der Schmelze entseht die kupferrothe Farbe, welche ebenfalls längere Zeit anhält; die blaue Farbe kann lange Zeit in der

[1]) Zeitschr. f. physiol. Chemie XV. S. 37—48.

Weise erhalten werden, dass man die in einem Kölbchen befindliche Substanz in eine auf 98° erwärmte Glycerinlösung taucht und so zum Schmelzen bringt, die andern Farben thun dies nicht. Man beobachtet die Erscheinungen im reflektierten Licht am besten, im durchfallenden sind die Complementärfarben sichtbar. Bei der Betrachtung unter dem Mikroscop im durchfallenden Lichte treten folgende Vorgänge auf: die geschmolzene Substanz ist zuerst bleigrau, dann blaugrau, hellblau und dabei in fortwährender Bewegung, plötzlich tritt ein Stillstand ein, es erscheinen Gruppen von sphäroidisch angeordneten Krystallen, welche bei gekreuzten Nicols ein schwarzes Kreuz haben, also aus radiär gestellten doppelbrechenden Krystallen bestehen.

Die Masse geräth wieder in Bewegung, die Kreuze verschwinden, es entsteht eine rein gelbe Farbe, gemischt mit rosaroth, dann eine violette, blaue, hellgrüne und dunkelgraue, letztere verschwindet plötzlich und man sieht nun wieder sphärische Aggregate von doppelbrechenden Krystallen, welche bedeutend grösser sind, als die ersten."

Auf diese Farbenerscheinungen gründet der Verfasser eine Cholesterinreaktion. Zur Ausführung derselben versetzt man ein ganz kleines Quantum der isolierten und völlig getrockneten Substanz mit 2 — 3 Tropfen Propionsäureanhydrid und erhitzt das Gemenge vorsichtig bis zum Schmelzen. Einige Körnchen der erkalteten Masse werden dann an einem Glasstab bis zum Schmelzen erhitzt, und sind dann diese Farbenerscheinungen sehr deutlich zu beobachten, wenn man den Stab während des Abkühlens von einem dunklen Hintergrunde aus betrachtet.

Cholesterylbenzoat stellte der Verfasser durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Cholesterin dar; er erhitzte diese Substanzen nur wenige Minuten auf 100°. Durch langsames Verdunsten einer Aether-Alkohollösung wurden tafelförmige Krystalle erhalten, die zwei Schmelzpunkte bei 145,5° und bei 178,5° zeigten und beim Erkalten die von Reinitzer schon beschriebenen Farbenerscheinungen aufwiesen.

Phtalsäurecholesterin wurde erhalten durch Zusammenschmelzen von Phtalsäureanhydrid mit Cholesterin bei 180°. Durch Zusatz einiger Tropfen Alkohols zu der mittelst siedenden Aethers hergestellten Lösung der Schmelze, schieden sich tafelförmige Krystalle aus, deren Schmelzpunkt bei 182,5° lag. Dieses Phtalsäurecholesterin zeichnet sich aus durch seine Schwerlöslichkeit in Äther.

Den Benzyläther des Cholesterins erhielt der Verfasser durch 12stündiges Erhitzen von Cholesterinnatrium und Benzylchlorid in der geschlossenen Röhre bei 100°. Die er-

haltenen Krystalle stellten knollig gruppierte dünne Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 78°. Auch bromierte Ester des Cholesterins erhielt der Verfasser als gut krystallisierende Verbindungen, so dass Bromcholesterylpropionat und das Monobromcholesterylbenzoat.

Ersteres wird erhalten durch Eintragen von Brom in eine Lösung des Propionsäureesters in Schwefelkohlenstoff, freiwilliges Verdunstenlassen bis zur Trockene, und durch wiederholtes Umkrystallisieren des Rückstandes aus Äther-Alkohol.

Die Verbindung stellt grosse, quadratische Blättchen dar, vom Schmelzpunkt 110°.

Auf analoge Weise ist die andere Bromverbindung dargestellt worden, deren Schmelzpunkt bei 136° liegt, und in grossen, seideglänzenden Nadeln krystallisiert. Dieses Monobromcholesterylbenzoat ist ein Substitutionsprodukt, während das Bromcholesterylpropionat ein Additionsprodukt in Bezug auf Brom ist.

Die Analysen aller dieser Cholesterinderioate stimmten besser zur Formel $C_{27}H_{46}O$ als zur Formel $C_{26}H_{44}O$.

Im Pflanzenreich wurde Cholesterin zuerst von Beneke[1]) aufgefunden.

Er zog Saaterbsen mit Alkohol aus, verjagte denselben und nahm das erhaltene Extrakt mit warmem Wasser auf, worin sich dasselbe vollständig löste. Diese Lösung wurde mit viel Bleiglätte gekocht und der Bleiniederschlag in der Hitze mit Alkohol ausgezogen. Aus dem Filtrat krystallisierte dann eine beträchtliche Menge Cholesterin aus.

Der Schmelzpunkt lag zwischen 136 und 137°. Die Indentitätsreaktionen, sowie die Elementaranalyse ergaben vollständige Übereinstimmung mit dem thierischen Cholesterin.

Nach Hesse[2]) scheidet sich aus dem Petrolätherauszug der Kalabarbohne sowohl, wie der Saaterbsen neben Fett eine Substanz aus, die Verfasser Phytosterin nennt.

Dasselbe krystallisiert aus heissem Alkohol in glänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthalten, aus Chloroform, Aether, oder Petroläther in wasserfreien, seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 132 bis 133°. Aus der Analyse leitet sich die Formel $C_{26}H_{44}O$ beziehungsweise $C_{26}H_{44}O + H_2O$ ab. Das Phytosterin erweist sich als optisch aktiv. Das Drehungsvermögen in 1,63%iger Chloroformlösung bei 220^{mm} Schichtlänge fand Verfasser zu $[\alpha]_D = -34{,}2°$.

Ein Vergleich mit der Ablenkung der Polarisationsebene durch Cholesterin aus Gallensteinen bringt Verfasser zu dem

[1]) Liebigs Annal. der Chemie 122 S. 249.
[2]) Liebigs Annal. 192 S. 175.

Schluss, dass das Cholesterin das nächst niedere Homologe des Phytosterins sei, ihm also die Formel $C_{25}H_{42}O$ zukomme.

Von demselben Autor findet sich im Band 228 S. 288 der Annalen eine Arbeit über die Fett- und Wachsarten der Chinarinden. Aus der Cuprearinde wurde ein Petrolätherextrakt hergestellt, aus dem mit heissem Alkohol ein krystallinischer Körper erhalten wurde, der den Namen Cupreol erhielt. Der Schmelzpunkt lag bei 140°, das spezifische Drehungsvermögen in chloroformischer Lösung war $[\alpha]_D = 37{,}5°$. Mit Chloroform und Schwefelsäure entstand die dem Cholesterin und Phytosterin eigenthümliche Färbung. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{20}H_{34}O + H_2O$. Mit Essigsäure- oder Propionsäureanhydrid einige Stunden auf 80° erhitzt ging das Cupreol in die entsprechenden Ester über. Ersterer schmolz bei 126°, letzterer bei 111°.

In gleicher Weise wurde aus den ächten Chinarinden ein Körper isoliert, dem Verfasser den Namen Cinchol gibt. Der Schmelzpunkt lag bei 139°, die Analyse ergab dieselbe Formel, wie sie für Cupreol gefunden wurde, mit dem es auch in allen übrigen Eigenschaften übereinstimmt. Der Verfasser bezeichnet diese Körper als zur Klasse der Cholesterine gehörig.

Ferner hat O. Hesse[1]) auch aus der Rinde des weissen Quebracho eine indifferente alkoholartige Substanz abgeschieden, der er den Namen Quebrachol gibt. Verfasser erhielt diesen Körper neben andern Substanzen beim Extrahieren der Rinde mit Äther, Chloroform oder Petroläther. Aus dem Verdunstungsrückstand dieser Lösungen liess sich mittelst kochenden Alkohols das Quebrachol entziehen, das beim Erkalten aus dieser Lösung krystallisierte. Umkrystallisiert, stellte es farblose Blättchen dar, die Krystallwasser enthielten, löslich in Aether, Chloroform, Benzin, weniger in Eisessig. Aus Chloroform oder Aether scheidet es sich strahlig krystallinisch ab. Mit Chloroform und Schwefelsäure erhielt Verfasser die dem Phytosterin eigenthümliche Reaktion; vom letzteren unterscheidet es sich durch sein geringeres Drehungsvermögen. Bei p = 4 und t = 15° wurde für die Auflösung in Chloroform $[\alpha]_D = -29{,}3°$ gefunden.

Das Quebrachol schmilzt bei 125°, seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{34}O$. Behufs Nachweises der alkoholartigen Natur des Quebrachols stellte Verfasser den Essigsäureester desselben dar, durch Kochen von Quebrachol mit Essigsäureanhydrid. Der Schmelzpunkt dieses Esters liegt bei 115° und ergibt die Analyse die Formel $C_{20}H_{33}O.C_2H_3O$.

[1]) Liebigs Annal. 211 S. 272.

Paracholesterin nennen Reinke und Rodewald[1]) ein aus dem Schleimpilz Aethalium septicum gewonnenes Cholesterin. Mit heissem Weingeist ist dasselbe daraus ausziehbar. Das Paracholesterin ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Weingeist, woraus es in Blättchen krystallisiert. Mit Chloroform und Schwefelsäure gibt es die bekannte Reaktion.

Der Schmelzpunkt liegt bei 134°, des spez. Drehungsvermögens $[\alpha]_D = -- 28°$. Die Analyse ergibt die Formel $C_{26}H_{44}O$ mit 1 Mol. H_2O, das es jedoch schon über Schwefelsäure verliert.

Dieses Paracholesterin liefert einen bei 127—128° schmelzenden, in dünnen Tafeln krystallisierenden Benzoësäureäther. Verfasser glauben in ihrem Paracholesterin ein neues Isomeres in Händen zu haben.

Schulze und Barbieri[2]) erhielten aus den Samen und Cotyledonen der Keimlinge von Lupinen ein Cholesterin, welches in seinen Eigenschaften nur so wenig von dem gewöhnlichen Cholesterin, dem Paracholesterin und dem Phytosterin differiert, dass es von den Autoren nicht mit Sicherheit als von ihnen verschieden betrachtet werden konnte.

Es gibt mit Chloroform und Schwefelsäure, wie mit Eisenchlorid dieselben Reaktionen; dagegen schmilzt es bei 136—137°, die spezifische Drehung beträgt $[\alpha]_D = -- 36{,}4°$. Jedoch verschieden von den genannten Cholesterinen ist das aus der Wurzel und dem hypokotylen Gliede der Keimlinge gewonnene Cholesterin, dem die Autoren den Namen Caulosterin geben. Dasselbe schmilzt erst bei 158—159°, die Drehung beträgt $[\alpha]_D = -49{,}6°$. Die Reaktion mit Chloroform und Schwefelsäure ist dieselbe.

Für einen ähnlichen cholesterinartigen Körper hält C. Liebermann[3]) sein Oxychinoterpen. Jn seiner Abhandlung über Chinovasäure erwähnt Verfasser diesen Körper als Begleiter des Chinovins und gibt ihm vorläufig die Formel $C_{30}H_{48}O_2$. Auf Grund der Eigenschaften, als Zusammensetzung, Indifferenz gegen Alkali, Schmelzpunkt, (139°) glaubte Verfasser Beziehungen zwischen diesem Körper und den Cholesterinen vermuthen zu dürfen, um so mehr, als sich auch die zur Erkennung der Cholesterine (gewöhnliches, Iso- und Paracholesterin, Phytosterin, Quebrachol, Cinchol, Cupreol) benützten Farbenreaktionen bei diesem Körper wiederfinden.

Um den Zusammenhang mit dem Cholesterin mehr hervorzuheben, gibt Verfasser ihm den Namen Cholestol. Er macht auf folgende, scharfe Reaktion aufmerksam, die er sowohl

[1]) Liebigs Annal. 207 S. 229—235.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 25 S. 159.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. 18, S. 1803.

an Cholesterin aus menschlichen Gallensteinen, als auch am Cholestol fand.

„Die Substanz wird in soviel Essigsäureanhydrid gelöst, dass sie in der Kälte eben gelöst bleibt und unter Abkühlen tropfenweise wenig reine concentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Zuerst wird die Lösung rosenroth, doch verschwindet diese Farbe schnell, namentlich auf Zusatz von einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure, um einer schönen, ziemlich beständigen Blaufärbung Platz zu machen.“

Dieses Cholestol krystallisiert in schönen, langen Nadeln, wodurch es sich gänzlich vom Cholesterin, das man in perlmutterglänzenden Blättern erhält, unterscheidet. Übrigens konnte Verfasser die Nadeln des Cholestols — und erwähnt dieses Verhalten als sehr charakteristisch — mit grösster Leichtigkeit in Blätter verwandeln, wenn er sie wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte.

Die bei der Analyse des Cholestols gefundenen Zahlen fand Verfasser mit der Hesse'schen Cincholformel übereinstimmend. Den Wassergehalt fand er zu einen Molekül und das Polarisationsvermögen zu $[\alpha]_D = -39{,}2$. Die Benzoyl- und Acetylverbindungen stimmen besser zur Cholesterin-, als zur Cincholformel.

Vom Cholesterin ganz verschieden verhält sich das Cholestol gegen Brom in Schwefelkohlenstoff. Während ersteres (nach Wislicenius) ein Dibromid liefert, fand Verfasser beim Cholestol den Bromgehalt für 2 Bromatome viel zu niedrig dagegen verhält sich das Cholestol in Benzollösung gegen Phosphorsuperchlorid wieder dem Cholesterin ganz gleich. Man erhält ein dem Cholesterylchlorid sehr ähnliches, aber leichter verharzendes Chlorid. Verfasser findet dann zum Schluss, die Eigenschaften der Cholesterine zusammenfassend, dass das Cholestol am meisten dem Cupreol gleicht.

M. Zuco[1]) berichtet „Ueber ein höheres Homologes des Cholesterins.“

Das ätherische Extrakt der Blüthen vom Chrysanthemum cinerariaefolium liefert nach Behandlung mit alkoholischer Kalilösung ein Paraffin und aus der Mutterlauge desselben ein höheres Homologes des Cholesterins. Dasselbe schmilzt oberhalb 66°. Durch mehrstündiges Kochen mit Acetanhydrid ergibt sich das Acetylderivat in permutterglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 115° liegt. Das Benzoylderivat erhält der Verfasser durch Erhitzen dieses Cholesterins auf 98—115°, mit Benzoësäure. Die Analyse dieses Cholesterins führte zur Formel $C_{28}H_{48}O$. Der Körper zeigte alle Reaktionen des gewöhnlichen Cholesterins.

[1]) Chem. Centralblatt I. Bd. 2 S. 145.

Paschkis[1]) erhielt Phytosterin durch Verseifung des alkoholischen Auszugs von Colchicumsamen. Dasselbe krystallisierte aus heisser alkoholischer Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen, die Krystallwasser enthielten, aus Chloroform oder Aether in wasserfreien, seideglänzenden Nadeln.

Der Schmelpunkt lag bei 133°. Das Resultat der Analyse stimmte zur Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$.

Das spezifische Drehungsvermögen in Chloroformlösung war $[\alpha]_D = -32{,}7°$.

Der Verfasser hält diesen Körper für identisch mit dem Phytosterin Hesse's.

Ueber das Carotin und Hydrocarotin, in der Wurzel der Mohrrüben vorkommende cholesterinartige Körper, finden sich in Husemann-Hilger's „Pflanzenstoffe"[2]) folgende Angaben.

Zerriebene Mohrrüben werden unter Zusatz von Wasser wiederholt ausgepresst und die Pressflüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gerbsäure gefällt. Der Niederschlag enthält ausser Albumin das Carotin und Hydrocarotin. Er wird abgepresst und wiederholt mit Weingeist ausgezogen, der blos Hydrocarotin aufnimmt. Aus dem Rückstand wird das Carotin mit Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Diese bluthroth gefärbte Lösung wird, nachdem sie durch Destillation auf ein geringes Volumen gebracht ist, mit absolutem Alkohol versetzt, worauf bei ruhigem Stehen das Carotin herauskrystallisiert.

Das Carotin bildet dunkelrothe, sammtglänzende, oder goldglänzende Tafeln, von angenehmem Geruch, deren Schmelzpunkt bei 167,8° liegt. Es ist unlöslich in Wasser und Weingeist, schwer in Äther und Chloroform, leicht löslich in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die Formel wird zu $C_{18}H_{24}O$ angegeben. Im Licht wird das Carotin völlig verändert, es wird bald farblos und unkrystallisierbar, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und leicht löslich in Weingeist. Eine ähnliche Veränderung tritt auch beim Erhitzen auf 150° ein. Von concentrierter Schwefelsäure wird es mit purpurblauer Farbe gelöst. Gasförmige schweflige Säure färbt das Carotin tief indigoblau, wässerige dagegen kaffeebraun. Kalte, rauchende Salpetersäure verwandelt es in Hydrocarotin. Chlor, Brom und Jod erzeugen mit dem Carotin Substitutionsprodukte.

Der zweite in der Mohrrübe sich findende krystallisierbare Körper wurde zuerst von A. Husemann als eigentümlich erkannt und näher untersucht. Die weingeistige Auskochung des durch Schwefelsäure im ausgepressten Möhrensaft erzeugten Niederschlages, setzt beim Erkalten zunächst einen roth-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie Bd. VIII S. 356.
[2]) S. 959—961.

braunen Schlamm ab, den man entfernt, dann ein krystallinisches Gemenge von Mannit und Hydrocarotin.

Man zieht den Mannit durch Wasser aus und reinigt das zurückbleibende Hydrocarotin durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol.

Das Hydrocarotin bildet farblose seideglänzende, biegsame Blättchen ohne Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 126,5° zu einer gelben Flüssigkeit, die harzartig erstarrt und nicht krystallinisch wieder erhalten werden kann. Es löst sich in heissem Weingeist, in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Concentrierte Schwefelsäure löst es mit rubinrother Farbe, mit rauchender Salpetersäure entsteht eine Nitroverbindung, Chlor, Brom und Jod verwandeln es in amorphe Substitutionsprodukte.

Husemann gibt ihm die Formel $C_{18}H_{30}O$ und widerlegt die von Froehde[1]) ausgesprochene Ansicht, dass das Hydrocarotin ein Cholesterin sei. Jedoch schliesst sich der Auffassung des Letzteren auch Arnaud[2]) in seiner letzten Arbeit an.

Er erklärte das Hydrocarotin für das Phytosterin Hesse's und gab ihm dementsprechend die gewöhnliche Cholesterinformel $C_{26}H_{44}O$.

In einer früheren Arbeit[3]) hält derselbe Autor das Carotin für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{26}H_{38}$, der sich an der Luft sehr leicht oxydieren soll.

Auch Immendorf[4]) der das Carotin mit dem gelben Farbstoff grüner Blätter identificiert, hält den daraus erhaltenen krystallinischen Körper für ein Cholesterin, das neben dem Farbstoff in den Pflanzen vorhanden ist.

Denselben Standpunkt vertritt Reinitzer[5]) in seiner Arbeit „Ueber Hydrocarotin und Carotin." Zur Darstellung dieser Körper wurden zerriebene, gepresste und getrocknete Mohrrüben mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Der Presssaft wurde mit Bleizucker gefällt und der getrocknete Niederschlag, der das Carotin mechanisch beigemengt enthielt, ebenfalls mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen.

Diese Auszüge wurden vereinigt und der Schwefelkohlenstoff abdestilliert. Die rückständige, rothe, schmierige Masse wurde mit alkoholischer Kalilösung verseift und nach Vertreibung des Alkohols mit Wasser aufgenommen, worin sich die Masse, trotz der Unlöslichkeit des Carotins und Hydrocarotins, fast völlig löste. Diese Lösung wurde mit Baryumchlorid gefällt und der getrocknete Niederschlag mit Aceton

[1]) Journ. f. prakt Chemie. Bd 102 S. 7.
[2]) Compt. rend. Bd. 100 S. 751 und Bd. 102 S. 1119 u 1319.
[3]) Compt. rend. Bd. 87 S. 669 und 1080.
[4]) Landwirth. Jahrbücher 1889 S. 507—520.
[5]) Monatshefte für Chemie 1886 S. 597.

ausgezogen. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Aceton und später aus Methylalkohol, konnten Carotin und Hydrocarotin leicht von einander getrennt werden. Das Hydrocarotin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht löslich in Aceton, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Aus Aceton krystallisiert es in Nadeln, aus Methylalkohol in perlmutterglänzenden Blättern, die Krystallwasser enthalten. Der Schmelzpunkt wurde zu 137,4° gefunden, das spezifische Drehungsvermögen zu $[\alpha]_D = -37{,}4°$.

Die bei allen Cholesterinen vorgefundenen Farbenreactionen konnten auch beim Hydrocarotin beobachtet werden. Aus dem ganzen Verhalten folgte somit unwiderleglich, dass das Hydrocarotin ein Cholesterin sei, und ist der Verfasser der Ansicht, dass es in seinen Eigenschaften dem Cholestol Liebermann's oder dem Cupreol Hesse's am nächsten kommt. Um jedoch zu entscheiden, ob dasselbe mit einem der bekannten Cholesterine übereinstimmt, oder ob es ein neues Glied der Cholesterinreihe sei, stellte der Verfasser den Essigsäure- und Benzoësäureester dar.

Behufs Darstellung des ersteren wurde die wasserfreie Substanz im Schwefelsäurebad auf 140° erhitzt, mit Wasser gewaschen und dann einige Male aus Alkohol umkrystallisiert. Der Körper wurde in Gestalt kleiner, farbloser Krystallschüppchen erhalten, die sich selbst in siedendem Alkohol nur schwer lösten. Der Schmelzpunkt lag bei 127,6°.

Die Darstellung des Benzoësäureesters geschah auf analoge Weise mit Benzoësäureanhydrid. Der erhaltene Ester konnte durch langsames Auskrystallisieren aus Aether in quadratischen, stark glänzenden Täfelchen erhalten werden. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben, wie beim Essigsäureester. Schmelzpunkt: 144°.

Der Benzoësäureester des Hydrocarotins zeigte in geschmolzenem Zustand dieselben Farbenerscheinungen, wie sie Verfasser in einer späteren Arbeit[1]) beim gewöhnlichen Cholesterinbenzoat und beim Acetat beschrieben hat. Das Hydrocarotinacetat ist jedoch davon frei.

Die Reaktion Husemann's, Behandeln des Hydrocarotintribromids mit alkoholischer Kalilauge, wobei unter Bromwasserstoff-Abspaltung ein rother Körper entsteht, den Husemann für Carotin hält, konnte Verfasser nicht erhalten.

Er nimmt daher an, dass die in der Möhre vorkommenden sogenannten Carotinkrystalle eigentlich Krystalle von Hydrocarotin sind, welche mit Carotin roth gefärbt er-

[1]) **Monatshefte für Chemie Bd. IX S. 421.**

scheinen. Was das Carotin selbst anbelangt, so konnte es der Verfasser in krystallisiertem Zustande nicht erhalten. Zum Schluss führt den Autor eine Vergleichung der Schmelzpunkte sowie der Drehungsvermögen der verschiedenen cholesterinartigen Körper zu der Annahme, dass nicht, wie man bisher glaubte, die Cholesterine isomer sind, sondern vielmehr zwei homologe Reihen bilden, von denen die eine die linksdrehenden, die andere die rechtsdrehenden enthält.

Von anderweitigem Vorkommen cholesterinartiger Körper seien noch folgende Angaben erwähnt.

Ritthausen[1]) erhielt Cholesterin aus Waizenmehl.

Schmidt-Mühlheim[2]) wiesen Cholesterin in der Kuhmilch nach.

Aus dem Wachskörper der Blätter der Preisselbeere isolierte Oelze[3]) ein Cholesterin vom Schmelzpunkt 145° und der Formel $C_{26}H_{44}O$.

Heckel und Schlagdenhauffen[4]) erhielten Cholesterin aus den Samenölen von Gynorardia odorata Roxb. Caesalpinia Bonducella Roxb. und Abrus precatorius Lam., ferner aus dem Fett- und Wachsgemisch aus Blättern von Erythroxylum hypericifolium Lam.

Lippmann[5]) beobachtet das Vorkommen von Cholesterin im Rübensaft bei der Schaumgährung desselben; Hoppe-Seyler[6]) in den Maiskörnern; Lindner[7]) in den Gerstenkörnern und Lermer[8]) in den Gerstenmalzkeimen.

Zum Schlusse möchte ich noch eine von Kossel und Obermüller[9]) in letzter Zeit veröffentlichte, neue Verseifungsmethode für schwer verseifbare Fettsäure-Ester anführen, die sich besonders zur Cholesterindarstellung eignen soll. Statt alkoholische Kali- oder Natronlauge haben die Verfasser in dem Natriumalkoholat ein Mittel kennen gelernt, diese Verseifung in überraschend einfacher und bequemer Weise auszuführen.

Zu diesem Zweck lässt man die ätherische Lösung des Esters 24 Stunden lang in Berührung mit einer Lösung von metallischem Natrium in absolutem Alkohol. Die Seifen, gemengt mit dem Cholesterin scheiden sich dann in Form eines compakten Niederschlags ab, und lässt sich letzteres dann leicht mittelst Aethers daraus isolieren.

[1]) Journal f. Chemie Bd. 88. S. 451.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. XVI a. S. 1103.
[3]) Inaug. Diss. München 1890.
[4]) Compt. rend. 102, 1317—1319.
[5]) Berichte d. d. chem. Ges. xx. b. S. 320.
[6]) Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. x. S. 32.
[7]) N. Repert. Pharm. 17. 279.
[8]) Dingl. polyt. Journ. 179. 71.
[9]) Zeitschr. f. physical. Chem. Bd. XIV. S. 599.

Statt Natriumalkoholat direkt anzuwenden, kann man auch metallisches Natrium in die alkohol-ätherische Lösung des Fettsäure-Esters eintragen.

Zur Untersuchung des in Äther löslichen Teiles der Masse, welche durch Schmelzen mit Aetzkali erhalten worden, wurde die ätherische Lösung zur Trockene gebracht und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht. Es ging alles in Lösung, bis auf einen kleinen Rückstand. Derselbe erwies sich beim Glühen zum grössten Teil aus anorganischer Substanz bestehend und konnte, weil an Quantität zu gering, nicht weiter untersucht werden.

Die alkoholische Lösung war stark gefärbt; trotzdem sie mit Tierkohle mehrere Stunden digeriert wurde, konnte keine Entfärbung erzielt werden. Ein Versuch, in der Kälte eine partielle Abscheidung daraus zu erzielen, schlug fehl, ebensowenig fand Krystallisation statt beim Verdünnen mit so viel Wasser, als in der Siedehitze ohne Ausscheidung möglich war. Es musste desshalb zu anderen Lösungsmitteln gegriffen werden. Die alkoholische Lösung wurde zur vollständigen Trockene gebracht und der Rückstand zum Teil in Eisessig, zum Teil in Aceton gelöst. In beiden Fällen erfolgte in der Wärme vollständige Lösung. Obwohl nun beide Lösungen so concentriert waren, dass sie in der Kälte eine gallertartige Consistenz annahmen, konnte doch, selbst nach mehrtägigem Stehenlassen, keine Krystallisation wahrgenommen werden. Ein mit dem ätherischen Extrakt angestellter Versuch ergab schon bei kleinsten Mengen deutliche Cholesterinreaktion, und musste also der Rückstand zum grössten Teil aus cholesterinartigen Körpern bestehen. Es konnte also nur der beigemengte Farbstoff Ursache sein, dass keine Krystallisation stattfand. Da derselbe mit Tierkohle nicht zu entfernen war, musste zu einem anderen Verfahren geschritten werden. Die durch Verdampfen der Aceton- resp. Eisessiglösung erhaltenen Rückstände wurden wieder in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung versetzt. Ein Teil

der färbenden Substanzen fiel schon hierdurch aus, der weit grössere Teil derselben wurde erst durch das in Folge Einleitens von Schwefelwasserstoff erzeugte Bleisulfid mitgerissen. Das Filtrat vom Bleiniederschlag war jetzt nunmehr weingelb gefärbt. Es wurde etwas concentriert und dann Wasser zugesetzt, wodurch die Cholesterinmassen ausfielen. Zur Reinigung wurden sie, erst mit Wasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt war, dann mehrere Male mit destilliertem Wasser ausgekocht und nach dem Trockenen in wenig heissem Alkohol gelöst. Es erfolgte jetzt in der Kälte Abscheidung einer schmierigen, mit Krystallpartikelchen durchsetzten Masse. Diese wurde von der Mutterlauge getrennt, mit Wasser ausgekocht, getrocknet und zerrieben; sie stellte ein schwach gelbliches Pulver dar, das beim Verbrennen keinen Rückstand hinterliess.

Dass, wie vermutet wurde, diese Masse aus Cholesterin bestand, ergab sich aus folgenden, damit ausgeführten Reaktionen.

Minimale Mengen lösten sich in concentrierter Schwefelsäure mit rosarother Farbe, in grösserer Menge mit gelbrother, beide Lösungen zeigten eine sehr starke grüne Fluoreszenz. Dieselbe Erscheinung trat ein, beim Auflösen in Chloroform und nachherigem Durchschütteln mit conc. Schwefelsäure; das überstehende Chloroform blieb auch nach längerem Stehen roth gefärbt. (Salkovsky).

Die Substanz wurde in soviel Essigsäureanhydrid gelöst, dass sie in der Kälte eben gelöst blieb und dann unter Abkühlen tropfenweise wenig reine, conc. Schwefelsäure zugesetzt. Die Lösung wurde zuerst rosenroth, doch verschwand diese Farbe auf Zusatz einer neuen kleinen Menge Schwefelsäure wieder, um einer ziemlich beständigen Blaufärbung Platz zu machen. (Liebermann).

Geringe Mengen wurden mit einem Tropfen concentrierter Salpetersäure bei gelinder Wärme abgedampft.

Es hinterblieb ein gelber Fleck, der noch warm, mit einem Tropfen Ammoniakflüssigkeit übergossen, sofort roth wurde. (Schiff).

Eine kleine Menge der Substanz, mit einem Tropfen eines Gemisches aus 1 Vol. mässig verdünnter Eisenchloridlösung und 2—3 Vol. concentrierter Salzsäure vorsichtig eingedampft, hinterliess einen violett gefärbten Rückstand. Dieser Rückstand wurde, mit Chloroform befeuchtet und wieder zur vollständigen Trockne gebracht, grünlich, bei weiterem Erwärmen purpurviolett und bei noch stärkerem Erhitzen grün. Dieses Endprodukt löste sich in Schwefelsäure mit rother Farbe. (Schiff).

Das Bestreben war nun dahin gerichtet, aus diesem unreinen Cholesterin reine Cholesterinkrystalle zu erhalten. Die verschiedensten Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Methylalkohol, Aceton, Eisessig erwiesen sich jedoch als unbrauchbar, da aus keinem derselben, selbst nach tagelangem Stehen, eine partielle Abscheidung zu erzielen war. Eine solche wurde schliesslich doch erhalten, als die ätherische Lösung mit Petroläther versetzt wurde. Diese Beobachtung ergab folgendes Verfahren. Eine heiss gesättigte ätherische Lösung der Substanz wurde mit so viel Petroläther versetzt, dass in der Wärme keine Ausscheidung stattfand. Beim Erkalten schieden sich mikrokrystallinische Massen aus, die mehrmals aus Aether-Petroläther umkrystallisiert wurden. Die eingeengten Mutterlaugen gaben nach Zusatz von Petroläther wiederum solche Ausscheidungen.

Auf diese Weise wurden mehrere Fraktionen erhalten, die jedoch alle noch gelblich gefärbt waren.

Aus der ursprünglichen alkoholischen Mutterlauge fiel mit Wasser eine fast weisse Masse aus, die mit Wasser ausgekocht, getrocknet und aus Aether-Petroläther zweimal umkrystallisiert wurde.

Nach vollständigem Trocknen bei 100° zeigten diese fast rein weissen Krystalle einen Schmelzpunkt von 126°. Durch Zusatz von Petroläther zur etwas concentrierten Mutterlauge wurden weitere Krystallisationen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 123° resp. bei 129° lag.

Da die Quantität einer jeder dieser Fraktionen zu gering war, als dass damit eine weitere Reinigung auszuführen gewesen wäre, so wurden die erhaltenen Krystallmassen vereinigt in Eisessig gelöst. In der sehr concentrierten Lösung schieden sich erst nach 14 Tagen kleine harte Krystalle aus. Sie wurden auf einem Thonteller von der anhängenden Mutterlauge, so gut als es ging, befreit und zeigten bei 100° getrocknet einen Schmelzpunkt von 140°.

Beim Zerreiben der Krystalle zeigte sich jedoch, dass ihnen noch Eisessig anhaftete und konnte dieser, trotz mehrtägigen Trocknens bei einer Temperatur von 120° — 130° nicht verjagt werden. Folgendes Verfahren führte endlich zum Ziel.

Die Krystalle wurden in Äther gelöst, dieser freiwillig verdunsten lassen und der jetzt nicht mehr krystallinische Rückstand bei 110° getrocknet.

Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis der Körper vollständig geruchlos war und einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Letzterer lag jetzt bei 215°.

Die früher gefundenen, niedrigeren Schmelzpunkte rührten daher jedenfalls von Verunreinigungen her.

Eine Prüfung auf Stickstoffgehalt ergab ein negatives Resultat; beim Verbrennen auf Platinblech hinterblieb kein Rückstand.

Die mit der Substanz ausgeführten Cholesterinreaktionen liessen ausser Zweifel, dass ein cholesterinartiger Körper vorlag.

Um sein optisches Verhalten zu konstatiren, wurde eine 5,6%ige ätherische Lösung hergestellt und diese in einem Lippich'schen Halbschattenapparat untersucht. Der Drehungswinkel betrug bei 100 mm Schichtlänge 2°, woraus sich das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ zu —35,71 berechnet. Es wurde jetzt zur Verbrennung geschritten. Dieselbe wurde im offenen Rohr unter Ueberleiten von Sauerstoff ausgeführt und ergab folgendes Resultat:

I.

Angew. = 0,0672 gr.
gef. CO_2 = 0,1976
C = 0,05388
= 80,17 %

gef. H_2O = 0,0697
H = 0,0077
= 11,52 %

II.

Angew. = 0,0748 gr.
gef. CO_2 = 0,2202
C = 0,0600
= 80,28 %

gef. H_2O = 0,0779
H = 0,0086
= 11,56 %

Die Formel $C_{26}H_{44}O_2$ verlangt:

C = 80,24 %
H = 11,34 %

Es würde also dieser Körper einem Cholesterin mit zwei Hydroxylgruppen entsprechen. Wie bekannt reicht jedoch das Resultat einer Elementaranalyse der cholesterinartigen Körper zur Aufstellung einer Formel nicht aus. Um daher den Beweis der Zweiwerthigkeit dieses Cholesterins zu erbringen, mussten Derivate desselben und namentlich der Benzoësäure-Ester einer Analyse unterzogen werden.

Aus Mangel an Material musste zu einer neuen Verseifung des Farbstoffes geschritten werden. Da die aus dem ursprüng-

lichen ätherischen Auszug der Kalischmelze erhaltenen späteren Krystallisationen immer von Farbstoff begleitet waren und von diesem nur sehr schwierig zu entfernen, dieser auch ohne Zweifel die Krystallisationsfähigkeit der erhaltenen Produkte in hohem Grade minderte, so wurde jetzt versucht, diesen Farbstoff im ursprüglichen Material noch weiter zu zerstören, als es das erste Mal geschehen war.

Zu diesem Zweck wurde der Rest des Ausgangsmaterials in der oben beschriebenen Weise mit Aetzkali geschmolzen, die Seifen, nebst fein verteilten Cholesterinmassen mit Chlornatrium abgeschieden, mit Sand getrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Äther vollständig extrahiert. Die ätherische Lösung wurde zur Trockene gebracht, der Rückstand nochmals mehrere Stunden lang mit Aetzkali geschmolzen und auf anologe Weise weiter behandelt. Der jetzt erhaltene Ätherauszug abgedampft, hinterliess trotzdem noch eine stark gefärbte Masse, so dass anzunehmen ist, dass beim Schmelzen mit Aetzkali, eine tiefer gehende Zersetzung, wenn auch nur von einigen Prozentteilen der den Farbstoff zusammen setzenden Körper eingetreten ist.

Der aus dem ätherischen Auszug gewonnene Rückstand wurde nun zur Entfernung von event. mit in Lösung gegangener Seifen mit sehr verdünntem Alkohol ausgekocht und dann in heissem absoluten Alkohol gelöst. Durch längeres Digerieren mit Tierkohle konnte diese Lösung ziemlich entfärbt werden, doch gelang es trotzdem nicht, aus der etwas concentrierten Lösung eine Krystallisation zu erhalten. Um den letzten Rest des jedenfalls die Krystallisation verhindernden Farbstoffes zu entfernen, wurde wieder zur Bleifällung geschritten, die in der schon oben beschriebenen Weise ausgeführt wurde. Da die fast wasserklare, concentrierte alkoholische Lösung nun trotzdem nicht zum Krystallisieren zu bringen war, noch die mittelst Eisessig und Aceton hergestellten Lösungen, so konnte auch das die Krystallisation verhindernde Prinzip nicht im Farbstoff liegen, sondern musste entweder in der Einwirkung des Aetzkali auf das Cholesterin zu suchen sein, oder es kam diesem Cholesterin diese Eigenschaft a priori zu.

Es wurde nun ein letzter Versuch mit einer Petrolätherlösung angestellt. Aus der Eisessiglösung wurde das Cholesterin mit Wasser ausgefällt, ausgekocht und das trockene Produkt am Rückflusskühler mit sehr viel Petroläther so lange erhitzt, bis fast alles in Lösung gegangen war. Diese Lösung wurde etwas concentriert, doch fand beim Erkalten keine Ausscheidung statt. Stärker eingedampft schieden sich, jedoch erst nach 14 Tagen an der Glaswand fest an-

haftende, kleine, harte farblose Kryställchen aus. Sie konnten von der Mutterlauge, die eine dicke, gelb gefärbte Masse bildete, durch Weglösen der Letzteren mittelst Petroläthers getrennt werden. Nach dem Trocknen bei 110° zeigten diese Cholesterinkrystalle einen Schmelzpunkt von 229—230°.

Analoge Krystalle hatten sich nach sechswöchentlichem Stehen aus einer Eisessiglösung des ätherischen Extraktes der ersten Verseifung abgeschieden. Vom anhaftenden Eisessig auf die schon oben beschriebene Weise durch wiederholtes Lösen in Äther befreit, wurden sie mit den aus Petroläther erhaltenen Krystallen vereinigt, da sie denselben Schmelzpunkt zeigten, wie diese. Eine Elementaranalyse wurde damit nicht ausgeführt, da diese Cholesterinkrystalle deren Quantität nur eine sehr geringe war, zur Darstellung der Benzoylverbindung dienen sollten. Aus den letzten Antheilen des noch zu Gebote stehenden Materials, dem Rest des ätherischen Extraktes der ersten Verseifung, aus einer Eisessig-Mutterlauge zurückgewonnen, wurden durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Petroläther noch mehrere, jedoch gefärbte Krystallisationen erhalten, die mit den schon früher gewonnenen, gefärbten Produkten zur Darstellung anderer Derivate benützt wurden.

Es sei hier noch erwähnt, dass bei den Schmelzpunktbestimmungen keine der erhaltenen Krystalle ein plötzliches Uebergehen vom festen in den flüssigen Zustand zeigten, sondern es fand allmähliches Schmelzen statt. Beim Abkühlen erstarrte auch die Masse nicht wieder krystallinisch sondern blieb harzartig durchsichtig.

Cholesterylbenzoat.

Die Darstellung dieses Körpers geschah in der von Obermüller[1]) angegebenen Weise.

3 gr. bei 120° getrocknetes Cholesterin wurden mit 2 gr. Benzoylchlorid in Kölbchen am Rückflusskühler circa eine Stunde lang auf 160° erhitzt. Es erfolgte schon in der Kälte Lösung und war beim Erwärmen Entwickelung von Chlorwasserstoff zu beobachten. Nach dem Erkalten wurde die stark braun gefärbte, erstarrte Schmelze in absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung erfolgte nur sehr schwierig und konnte sie nur dadurch vollständig bewirkt werden, dass die überstehende Lösung von Zeit zu Zeit abgegossen und der Rückstand immer wieder mit neuen Portionen absoluten Alkohols ausgekocht wurde. Beim Erkalten schied sich der gebildete Benzoësäureester, jedoch stark gefärbt, aus.

[1]) Zeitschr. f. phs. Chemie XV. 42.

Behufs Reinigung wurden die Krystalle in Äther-Alkohol gelöst und mit Tierkohle in der Wärme behandelt; es wurde hierdurch eine wesentlich hellere Lösung erzielt, aus welcher der Äther so weit abgedampft wurde, dass in der Wärme noch keine Ausscheidung stattfand.

Bemerkt sei noch, dass die Tierkohle einen Theil des Körpers zurückhielt, und es daher notwendig war, dieselbe wiederholt mit Äther auszuziehen.

Beim Erkalten schied sich der Ester, jedoch noch etwas gefärbt, ab. Weitere Reinigungsversuche mit Lösungsmitteln wie Chloroform, Benzol, Petroläther, Methylalkohol, waren nicht vom gewünschten Erfolg begleitet, da der Körper in Folge seiner leichten Löslichkeit nicht wieder auskrystallisierte. Es musste in Folge dessen wieder zum Aether-Alkohol gegriffen werden und wurde die Substanz hieraus wiederholt umkrystallisiert.

Der auf diese Weise erhaltene Benzoësäure-Cholesterinester stellte schwach gelblich gefärbte kleine Nadeln dar, deren Schmelzpunkt bei 167—168° lag.

Ein zweiter Schmelzpunkt bei 145°, wie ihn Reinitzer und Obermüller bei dem Benzoat erhalten haben, konnte nicht beobachtet werden, ebensowenig die beim Abkühlen der Substanz beschriebenen Farbenerscheinungen.

Um zu entscheiden, ob eine oder zwei Benzoylgruppen in Reaktion getreten waren, wurde die Substanz in Alkohol am Rückflusskühler in Lösung gehalten und mit 20^{cc} einer alkoholischen Kalilösung von bestimmtem Gehalt eine Stunde lang gekocht.

Beim Zurücktitrieren zeigte sich jedoch, dass keine Verseifung eingetreten war.

Die Elementaranalyse wurde im geschlossenen Rohr mit Bleichromat ausgeführt, da bei drei vorher angestellten Verbrennungen im offenen Rohr mit Sauerstoffzufuhr eine vollständige Oxydation des Kohlenstoffs nicht zu erzielen war.

I.

Angew. = 0,1575 gr.
gef. CO_2 = 0,4618
C = 0,1259
= 79,96 %
gef. H_2O = 0,1310
H = 0,0145
= 9,24%

II.

Angew. = 0,2219 gr.
gef. CO_2 = 0,6495
C = 0,1771
= 79,82%
gef. H_2O = 0,1828
H = 0,0203
= 9,16%

Die Formel des Cholesterindibenzoates

$$C_{26}H_{42}\begin{cases}O.\ CO.\ C_6H_5\\ O.\ CO.\ C_6H_5\end{cases}$$

verlangt

C=80,55 %
H= 8,72 %

Obschon nun aus diesem Resultat die Zweiwerthigkeit des Cholesterins mit ziemlicher Sicherheit hervorging, sollte dennoch die Darstellung anderer Derivate versucht werden, deren Analysen zur Stütze dieses Beweises dienen konnten. Die Darstellung von Cholesterinkalium geschah genau in der von Obermüller[1]) angegebenen Weise. Es war jedoch im Reaktionsprodukt kein Kalium nachzuweisen.

Ebensowenig gelang es mir, sowohl nach der Vorschrift von Planer[2]), als auch nach der Einschliessungsmethode mit concentrierter Salzsäure Cholesterylchlorid zu erhalten. Im ersten Falle war gar kein Chlor eingetreten, nach der anderen Methode blos 2—3%, während die Formel des Cholesterindichlorids, einen Chlorgehalt von 16,70% erheischt.

Ein Versuch endlich, aus dem Rest des noch zu Gebote stehenden Materials Cholesterylacetat nach der von Reinitzer[3]) gegebenen Vorschrift zu erhalten war insofern von Erfolg begleitet, als dieser Körper in Form sternförmig gruppierter farbloser Nädelchen erhalten wurde, deren Schmelzpunkt bei 170—171° lag.

Die erhaltene Menge betrug jedoch blos 0,04—0,05gr. und musste daher von der Ausführung einer Elementaranalyse Abstand genommen werden.

---

[1]) Zeitschrift. f. physiol. Chemie XV. 38.
[2]) Liebigs Annal. Bd. 118. S. 25.
[3]) Monathefte für Chemie Bd. IV. S. 428.

Aus den vorliegenden Thatsachen ist der Schluss berechtigt, dass das bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf den Farbstoff der Calendula abgeschiedene Cholesterin, das den Schmelzpunkt 229—230° und ein spezifisches Drehungvermögen von $[\alpha]_D = -35{,}71$ zeigt, ein zweiwertiges Cholesterin ist und ihm die Formel $C_{26}H_{42}(OH)_2$ zukommt.

Dieses Cholesterin macht, in Verbindung mit den eingangserwähnten Säuren und zwar

Pentadecylsäure $C_{15}H_{30}O_2$
Palmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$
Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$

und ferner mit den von Wirth aufgefundenen Säuren

Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$
und Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$

als Cholesterinester den wesentlichen Bestandtheil des Farbstoffes der Calendulablüthen aus.

Aus dem vollständigen Fehlen der Laurinsäure und der Myristinsäure in dem von mir untersuchten Farbstoff ergibt sich die interessante Thatsache, dass die Verseifung der verschiedenen Cholesterinester in gradueller Weise erfolgt ist, indem zuerst die niedermolekularen, und später erst, bei Anwendung von festem Aetzkali, die hochmolekularen Fettsäuren abgeschieden wurden.

Mit Berücksichtigung der unter sich so verschiedenen Angaben über cholesterinartige Körper in der Literatur, sowohl in Bezug auf procentische Zusammensetzung, als auch in Bezug auf optisches Verhalten und Schmelzpunkte, im Vergleich zu den von mir gefundenen Thatsachen, ist unbedingt anzunehmen, dass sehr wenige dieser Cholesterine identisch sind, die Mehrzahl vielmehr nur in gewissen Beziehungen zu einander stehen, Isomere sowohl, als auch Homologe sind.

Vorstehende Arbeit wurde im Kgl. Laboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen auf Voranlassung und unter persönlicher Leitung des Herrn Hofrath Prof. Dr. A. Hilger ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die mir bei dieser Arbeit ertheilten Rathschläge und Unterstützungen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.